

# CURABLE RESIN COMPOSITION

**Publication number:** JP4292616 (A)

**Publication date:** 1992-10-16

**Inventor(s):** HATTORI JUN; HOSODA ASAO +

**Applicant(s):** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND +

**Classification:**


- international: C08G59/00; C08G59/40; C08G59/56; C08K5/54; C08K5/541;  
C08L63/00; C09J163/00; C08G59/00; C08K5/00; C08L63/00;  
C09J163/00; (IPC1-7): C08G59/40; C08G59/56; C08K5/54;  
C08L63/00; C09J163/00

- European:

**Application number:** JP19910081644 19910320

**Priority number(s):** JP19910081644 19910320

**Also published as:**

 JP3156162 (B2)

**Abstract of JP 4292616 (A)**

**PURPOSE:**To provide the subject composition composed of a specific polymer, an epoxy resin, a silane-coupling agent, a silanol condensation catalyst and an epoxy resin hardener, having controlled phase-separation structure and adhesiveness and giving a cured product having improved elastic modulus and tensile shear strength.; **CONSTITUTION:**The objective composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a polymer having reactive silicon, essentially consisting of the recurring unit of formula and having a main chain consisting of a polyether obtained by the ring-opening polymerization of tetrahydrofuran or tetrahydrofuran and a cyclic ether, etc., with (B) 5-900 pts.wt. of an epichlorohydrin-bisphenol A epoxy resin preferably derived from bisphenol A and epichlorohydrin, (C) 0.01-50 pts.wt. of a silane-coupling agent (preferably gamma-aminopropyltrimethoxy-silane, etc.), (D) 0.01-20 pts.wt. of a silanol condensation catalyst (preferably consisting of an organic tin compound) and (E) 0.01-300 pts.wt. of an epoxy resin hardener (preferably trialkylamine, etc.).



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-292616

(43) 公開日 平成4年(1992)10月16日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 G 59/40             | N J J | 8416-4 J |     |        |
| 59/56                     | N J D | 8416-4 J |     |        |
| C 0 8 K 5/54              | N L C | 7167-4 J |     |        |
| C 0 8 L 63/00             | N J Y | 8416-4 J |     |        |
| C 0 9 J 163/00            | J F L | 8416-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 11 頁)

|           |                 |          |   |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平3-81644      | (71) 出願人 | 000000941<br>鐘淵化学工業株式会社<br>大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 |
| (22) 出願日  | 平成3年(1991)3月20日 | (72) 発明者 | 服部 準<br>高砂市高砂町沖浜町2番63号                        |
|           |                 | (72) 発明者 | 細田 朝夫<br>加古川市別府町新野辺北町5-105                    |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 薦田 璋子 (外1名)                               |

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 硬化反応後の相構造を制御することができ、弾性率や引張剪断強度の改善された硬化物を得ることのできる硬化性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) 反応性ケイ素基を有し、実質的な繰り返し単位が

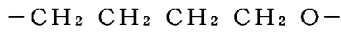
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

である重合体、(b) エポキシ樹脂、(c) シランカップリング剤、(d) シラノール縮合触媒、及び(e) エポキシ樹脂硬化剤よりなる。シランカップリング剤の添加量を変更することにより、硬化反応後の硬化物の相構造を制御する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 反応性ケイ素基を有し、実質的な繰り返し単位が



である重合体、(b) エポキシ樹脂、(c) シランカップリング剤、(d) シラノール縮合触媒、及び(e) エポキシ樹脂硬化剤よりなる硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (a) 成分の重合体の主鎖が、テトラヒドロフランから開環重合により得られるポリエーテル、あるいはテトラヒドロフランと環状エーテルとから開環重合により得られるポリエーテルであることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

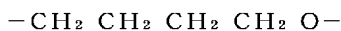
【請求項3】 (b) 成分のエポキシ樹脂が、ビスフェノールAとエピクロヒドリンより得られるエピクロヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 (c) 成分のシランカップリング剤が、1分子中にアミノ基とアルコキシシリル基を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 (d) 成分のシラノール縮合触媒が、4価の有機スズ化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 (e) 成分のエポキシ樹脂硬化剤が、三級アミン化合物またはその塩であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 (a) 反応性ケイ素基を有し、実質的な繰り返し単位が



である重合体、(b) エポキシ樹脂、(c) シランカップリング剤、(d) シラノール縮合触媒、及び(e) エポキシ樹脂硬化剤よりなる硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物の相構造を制御するに際し、シランカップリング剤の添加量を変更することを特徴とする硬化物の相構造の制御方法。

【請求項8】 (c) 成分のシランカップリング剤を、(a) 成分の重合体100重量部に対し、0.01～50重量部添加することを特徴とする請求項7記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は硬化性樹脂組成物に関する。より詳しくは、硬化する過程で生じる相分離構造が制御された、接着性に優れた硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 反応性ケイ素基（水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であって、シロキサン結合を形成し得る基）を有するポリマーは水分存在下で架橋硬化するので、硬化性樹脂組成物

2

として用いることができる。これらのポリマーの中でその主鎖骨格がポリエーテルであるものは一般に變成シリコーンとして知られ、シーリング剤等に広く用いられている。

【0003】 また、反応性ケイ素基を有する重合体と相溶し、これと異なる硬化反応により硬化する硬化性樹脂との混合物は、硬化することにより相分離し、種々の相構造を示す硬化物となることができる。このような混合物として、反応性ケイ素基を有するポリマーとこれと相溶するフェノール樹脂またはエポキシ樹脂との組成物がある。これらの組成物より得られる硬化物は、各々の樹脂を単独に硬化させたものに比較して、強度や靱性に優れたものとなる。また、これらの組成物は密閉下において貯蔵可能であり、適度な弾性を示す2液系接着剤として好適に用いられている（特開昭61-83220号、特開昭61-247723号、特開昭62-84134号、特開昭63-3012号）。これらの中で、反応性ケイ素基を有するポリプロピレンオキサイドとビスフェノールA型エポキシ樹脂の組成物から得られる硬化物の相構造は、通常、硬化した反応性ケイ素基を有するポリプロピレンオキサイドをマトリクスとし、硬化したエポキシ樹脂が直径0.05～0.5μmの粒子状のドメインに分散した構造（球/マトリクスのドメイン構造）となっている。この硬化物は高破断伸びと高破断強度を示すが、これは粒子状に硬化したエポキシ樹脂の補強効果によると考えられている（高分子学会予稿集、36巻2号、394頁）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 反応性ケイ素基を有する重合体及びこれと相溶するエポキシ樹脂からなる組成物より得られる硬化物においては、マトリクスの凝集力が硬化物の物性に大きく影響する。反応性ケイ素基を有するポリプロピレンオキサイドがマトリクスとなる場合には、その凝集力が小さいため、更に大きな接着強度、特に引張剪断強度が必要となる場合がある。この組成物からなる硬化系で更に強度や靱性を向上させるためには、エポキシ樹脂の粒子径を下げて補強効果を高めるとともに、マトリクス中のエポキシ樹脂量を増加させてマトリクスの凝集力を向上させる（硬化物の相構造を制御する）ことが考えられる。

【0005】 しかし、反応性ケイ素基を有するポリプロピレンオキサイドとエポキシ樹脂の組成物から得られる硬化系においては、一般に硬化物の相構造制御は困難である。組成物の組成比の変更やシランカップリング剤等の添加により、ある程度の制御は可能であるが、さらに弾性率や引張剪断強度等の物性を向上させようと考えると上述のような相構造とすることはできない。

【0006】 本発明は、上記の事実を鑑みてなされたものであり、硬化反応後の相構造を制御することができ、分散エポキシ樹脂粒子の粒子径やマトリクスの強度を大

3

幅に変化させることのできる、特に弾性率や引張剪断強度の改善された硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】反応性ケイ素基を有する重合体及びこれと相溶するエポキシ樹脂からなる組成物より得られる硬化物の相構造は、両者の相溶性や硬化速度、及び両者と反応しうる特定の化合物、すなわちシランカップリング剤の添加等に影響されることが考えられる。

【0008】発明者らは、反応性ケイ素基を有する重合体の中で、繰り返し単位

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$

を含有するものが、エポキシ樹脂との相溶性に特に優れたものであることを見いだした。更に、この重合体と相溶するエポキシ樹脂、縮合触媒、エポキシ樹脂硬化剤、及びシランカップリング剤を配合した組成物においては、特にシランカップリング剤の添加により硬化物の相構造が大幅に変化し、硬化物中に分散するエポキシ樹脂粒子の粒子径が下がるとともにマトリクス中のエポキシ樹脂量が増加して、高弾性率で高引張剪断強度の硬化物となることを見だし、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物は、

(a) 反応性ケイ素基を有し、実質的な繰り返し単位が

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$

である重合体、(b) エポキシ樹脂、(c) シランカップリング剤、(d) シラノール縮合触媒、及び(e) エポキシ樹脂硬化剤よりなる。

【0010】この硬化性樹脂組成物においては、特にシランカップリング剤の種類や添加量によって硬化物の相構造を制御し、マトリクスの凝集力を変化させることができる。その結果、従来の低弾性率で高伸びの硬化物のみならず、マトリクスの凝集力を向上させた高弾性率で高引張剪断強度の硬化物をも得ることができる。

【0011】本発明に含有される(a)成分の重合体の主鎖骨格は、一般にテトラヒドロフランの開環重合により得られるものであるが、テトラヒドロフランと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテルのごときアルキレンオキシド、オキセタン、オキセパン等の環状エーテル、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン、無水コハク酸、無水フタル酸等の酸無水物とを共重合したものであってもよい。これらの共重合可能なモノマーは、2種以上併用してもよい。また、テトラヒドロフランおよび共重合可能なモノマーより得られる重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、または交互共重合体であり、これらの混合された構造であってもよい。さらに、これらの構造の異なる重合体の混合物であってもよい。

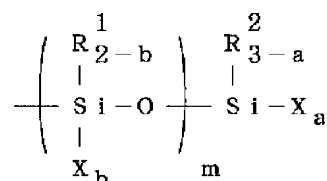
【0012】(a)成分中に含有される反応性ケイ素基

4

は、特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば、下記一般式、化1で表わされる基が挙げられる。

【0013】

【化1】

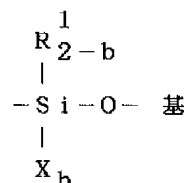


10

〔式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または( $\text{R}'$ )、 $\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^1$  または  $\text{R}^2$  が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1、2または3を、 $b$ は0、1または2をそれぞれ示す。また、 $m$ 個の

【0014】

【化2】



30

における $b$ は異なってもよい。 $m$ は0~19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。〕上記 $\text{X}$ で示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

【0015】この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個結合することができ、( $a + \sum b$ )は1~5であるのが好ましい。加水分解性基や水酸基が同じケイ素原子に2個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0016】反応性ケイ素基中に、ケイ素原子は1個あ

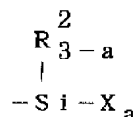
5

ってもよく、2個以上あってもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には、20個程度あってもよい。

【0017】なお、下記一般式、化3で表わされる反応性ケイ素基が、入手容易の点からは好ましい。

【0018】

【化3】



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{a}$ は前記と同じ。)また、上記一般式、化1における $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 $\text{R}'$ がメチル基やフェニル基などである( $\text{R}'$ )。 $\text{SiO}$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}'$ としてはメチル基が特に好ましい。

【0019】反応性ケイ素基は、重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1、1~5個存在するのがよい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不充分になり、また多すぎると網目構造があまりに密になるため良好な機械特性を示さなくなる。

【0020】反応性ケイ素基は重合体分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよく、或は両方に存在してもよい。特に、反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在する場合には、最終的に形成される硬化物に含まれる重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、機械的特性に優れた硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0021】(a)成分は直鎖状であってもよく、または分岐を有してもよく、その分子量は500~50,000程度、より好ましくは1,000~20,000である。

【0022】(a)成分の具体例としては、特公昭45-36319号、特公昭46-12154号、特開昭50-156599号、特開昭54-6096号、特開昭55-13767号、特開昭55-13468号、特開昭55-137129号、特開昭57-164123号、特公平3-2450号等の公報に開示されているものがあげられ、これらは有効に使用されるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0023】本発明に含有される(b)成分のエポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂；エピクロロヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂；エピクロロヒドリンービスフェノールS型エポキシ樹脂；テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂；ノボラッ

6

ク型エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エチレンオキシド付加物等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ジグリシジルーp-オキシ安息香酸、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；トリグリシジルーm-アミノフェノール、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーo-トルイジン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；1,3-ジグリシジルー5-メチル-5-エチルヒダントイン等のヒダントイン型エポキシ樹脂；トリグリシジレイソシアヌレート；ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル；グリセリン、ソルビトールのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル；アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンオキシド等の環式脂肪族エポキシ樹脂；ポリブタジエン、石油樹脂等のごとき不飽和重合体のエポキシ化物等が例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂を用いることができる。これらのエポキシ樹脂のうち、エポキシ基を2個以上含有するものが網目構造を形成しやすく好ましい。より好ましくはグリシジルエーテルを有するエポキシ樹脂、特に(a)成分との相溶性の点からエピクロロヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

【0024】(b)成分の添加量は、(a)成分100部(重量部、以下同様)に対して5~900部が好ましく、より好ましくは10~300部である。5部未満の場合には、エポキシ樹脂による靱性が発現せず凝集力が不充分となる。900部を超える場合には、(a)成分である反応性ケイ素基を有する重合体が硬化物のマトリクスに取り込まれず、弾性が不足し硬化物が脆くなり好ましくない。

【0025】本発明に含有される(c)成分のシランカップリング剤は、一般に加水分解性ケイ素基と他の官能基を1分子中に含有する官能基含有シラン類であり、このような官能基としては一級、二級、三級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ウレイド基、イソシアネート基、ビニル基、メタクリル基、ハロゲンアルキル基等が挙げられる。この中で、(a)成分の反応性ケイ素基を有する重合体と(b)成分のエポキシ樹脂との双方に反応可能な一級、二級、三級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ウレイド基を有するものが好ましい。より好ましくは、アミノ基、特に一級、二級のアミノ基を有するものが好ましい。また、加水分解性ケイ素基としては、前述の一般式、化1においてXが加水分解性基であ

るものが使用されうるが、取扱いの容易さ等からアルコキシシリル基が好ましい。これらのシランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(5-アミノペンチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(5-アミノペンチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(5-アミノペンチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルジエトキシシラン等のウレイド基含有シラン類等のシラン化合物があげられる。これらのシランカップリング剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0026】(c)成分の添加量は、(a)成分100部に対して0.01~50部が好ましい。この範囲外では有効な相構造の制御ができず、特に0.01部以下の場合、界面接着性が不足し好ましくない。より好ましくは0.1~5部である。

【0027】本発明に含有される(d)成分のシラノール縮合触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチルスズジアセチルアセトナート等の有機スズ

化合物類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛等の有機鉛化合物；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物等が例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されている縮合触媒を用いることができる。これらのシラノール縮合触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。これらのシラノール縮合触媒のうち、有機金属化合物類、または有機金属化合物類とアミン系化合物の併用系が硬化性の点から好ましい。特に有機スズ化合物類、中でも4価の有機スズ化合物が好ましく、4価の有機スズ化合物と(c)成分としてアミノ基、特に一級、二級のアミノ基と加水分解性ケイ素基を有する化合物を併用した場合、硬化物の弾性率や強度が特に優れたものとなる。

【0028】(d)成分の添加量は、(a)成分100部に対して0.01~20部が好ましく、より好ましくは0.5~10部である。0.01部未満の場合、

(a)成分である反応性ケイ素基を有する重合体の架橋反応が不充分となり、20部を超える場合、接着性等に悪影響を及ぼすことが考えられ好ましくない。

【0029】本発明に含有される(e)成分のエポキシ樹脂硬化剤としては、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、モルホリン、ピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の一級、二級アミン類；トリアルキルアミン、N-メチルモルホリン、N, N'-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU)、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルア

ミノメチル)フェノール等の三級アミン類、およびその有機酸塩類; 2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類; ポリアミド樹脂; ジシアンジアミド類; 三フッ化ホウ素-アミン錯体; 無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類; アルコール類; フェノール類; カルボン酸類; 三フッ化ホウ素、六フッ化リン、三塩化アルミ、四塩化スズ等のルイス酸類、およびその塩類等が例示されるがこれらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を用いることができる。これらのエポキシ樹脂硬化剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。これらのエポキシ樹脂硬化剤のうち三級アミン類、およびその有機酸塩類、イミダゾール類が硬化性の点から好ましい。

【0030】(e)成分の添加量は、その種類、および(b)成分のエポキシ樹脂の種類により異なるが、(b)成分100部に対して0.01~300部の範囲で目的に応じて用いればよい。

【0031】(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分および(e)成分を含有する硬化性樹脂組成物の調製法には特に限定はなく、例えば(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分および(e)成分を配合し、ミキサー、ローラー、またはニーダー等を用いて混練したり、適した溶剤を用いて各成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用される。また、各成分を適当に組合せることにより、1液型や2液型の配合物をつくり使用することも可能である。

【0032】本発明の組成物には、更に、必要に応じて脱水剤、相溶化剤、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加できる。

【0033】例えば、添加剤として充填剤を用いる場合、木粉、クルミ殻粉、もみ殻粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、グラファイト、けいそう土、白土、カオリン、クレー、タルク、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、石英粉末、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維等が使用される。これらの充填剤は単独で用いても良く、2種以上併用してもよい。

【0034】また、(a)成分の重合体のほかに反応性ケイ素基を有する他の重合体、例えば反応性ケイ素基含有ポリプロピレンオキサイド、その他の反応性ケイ素基含有ポリエーテル、ポリジメチルシロキサン等を添加し

てもよい。

【0035】本発明の硬化性樹脂組成物は接着性に優れている。また、シランカップリング剤の添加量を変更することにより、低弾性率で高伸びの硬化物のみならず、マトリクスの凝集力を向上させた高弾性率、高引張剪断強度の硬化物を得ることができる。よって、要求される力学的な特性に対して、シランカップリング剤の添加量を変更すると言う容易な手段により対応が可能な接着剤、シール剤、粘着剤として用いることができる。

【0036】

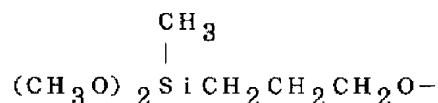
【実施例】本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明する。

#### 製造例1

水酸基価27.3、平均分子量4,110のポリテトラメチレングリコール300gを1リットルオートクレープに入れ、46.5gの $\text{CH}_3\text{ONa}$ 28%メタノール溶液を加え、130℃にて約6時間減圧脱気させた後、24mlの塩化アリルを滴下し、約2時間反応させた。ヨウ素価測定によりアリルエーテル基が全末端の80%に導入されていることが確認された。このアリルエーテル末端ポリテトラメチレンオキサイド200gを500mlの四つ口フラスコに入れ、塩化白金酸の10%エタノール溶液を100 $\mu$ l加え、50℃にてメチルジメトキシシランを滴下した後、80℃にて約3時間反応させた。 $^1\text{H-NMR}$ 測定により

【0037】

【化4】



構造を1分子あたり1.6個有する平均分子量約4,400のポリテトラメチレンオキサイドが得られたことが確認された。

#### 製造例2

水酸基価28.0、平均分子量4,007、プロピレンオキサイド含量10重量%のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体を用い、製造例1と同様の方法で、末端に上記化4で表わされる構造を1分子あたり1.6個有する平均分子量約4,300のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体を得た。

#### 製造例3

アリルエーテル末端を全末端の90%に導入した、平均分子量が6,600でプロピレンオキサイド含量が10重量%のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体を用い、製造例1と同様の方法でヒドロシリル化し、末端に上記化4で表わされる構造を1分子あたり1.4個有する平均分子量約6,800のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体

を得た。

#### 製造例4

アリルエーテル末端を全末端の90%に導入した、平均分子量が8,200でプロピレンオキサイド含量が10重量%のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体を用い、製造例1と同様の方法でヒドロシリル化し、末端に上記化4で表わされる構造を1分子あたり1.6個有する平均分子量約8,400のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体を得た。

#### 製造例5

水酸基価28.7、平均分子量3,910、プロピレンオキサイド含量50重量%のポリテトラメチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリテトラメチレンオキサイドトリブロック共重合体を用い、製造例1と同様の方法で、末端に上記化4で表わされる構造を1分子あたり1.6個有する平均分子量約4,100のポリテトラメチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリテトラメチレンオキサイドトリブロック共重合体を得た。

#### 製造例6

アリルエーテル末端を全末端の97%に導入した平均分

子量5,000のポリプロピレンオキサイドを用い、製造例1と同様の方法でヒドロシリル化し、末端に上記化4で表わされる構造を1分子あたり1.7個有する平均分子量約5,200のポリプロピレンオキサイドを得た。

#### 実施例1~8、比較例1~2

製造例1で得られた反応性ケイ素基を有する平均分子量4,400のポリテトラメチレンオキサイド、エポキシ樹脂エピコート#828（油化シェルエポキシ社製、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約190）、シランカップリング剤A1122（日本ユニカー社製、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン）、シラノール縮合触媒#918（三共有機合成社製、ジブチルスズオキサイドとジオクチルフタレート1:1混合物）、エポキシ樹脂硬化触媒DMP30（化薬ヌーリー社製、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール）を表1に示す組成（重量部）で混合し、硬化性樹脂組成物を得た。

10 【0038】

【表1】



|                            | 比較例 |     |     |     | 実施例 |     |     |     | 比較例 |     |     |     | 実施例 |     |     |     | 比較例 |     |     |     |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                            | 1   | 2   | 3   | 4   | 1   | 2   | 3   | 4   | 2   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 3   | 4   | 5   |
| 反応性<br>ケイ素基を<br>有する<br>重合体 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 製造例1                       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 100 | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 製造例2                       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 100 | -   | -   | -   | -   | -   |
| 製造例3                       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 100 | -   | -   | -   | -   |
| 製造例4                       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 100 | -   | -   | -   |
| 製造例5                       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 100 | -   | -   |
| 製造例6                       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 100 | 100 |
| エポキシ樹脂<br>#828             | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  |
| シランカップリング剤<br>A1122        | -   | 1   | 2   | 5   | 7.5 | -   | -   | -   | -   | 1   | 2   | 5   | 7.5 | 2   | 2   | 2   | 2   | -   | 1   | 2   |
| シラノール縮合触媒<br>#918          | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| エポキシ樹脂硬化触媒<br>DMP30        | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |

**実施例 9**

製造例2で得られた反応性ケイ素基を有する平均分子量約4,300のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体を100部、エポキシ樹脂エポコート#828を50部、シランカップリング剤A1122を2部、シラノール縮合触媒#918を1部、及びエ

ポキシ樹脂硬化触媒DMP30の5部を、実施例2と同様にして混合し、硬化性樹脂組成物を得た。

**実施例 10**

製造例3で得られた反応性ケイ素基を有する平均分子量約6,800のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体を用いた以外は実施例9と同様に

して硬化性樹脂組成物を得た。

#### 実施例 1 1

製造例 4 で得られた反応性ケイ素基を有する平均分子量約 8, 400 のテトラヒドロフラン-プロピレンオキサイドランダム共重合体を用いた以外は実施例 9 と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

#### 実施例 1 2

製造例 5 で得られた反応性ケイ素基を有する平均分子量約 4, 100 のポリテトラメチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリテトラメチレンオキサイドトリブロック共重合体を用いた以外は実施例 9 と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

#### 比較例 3 ~ 5

製造例 6 で得られた反応性ケイ素基を有する平均分子量 5, 200 のポリプロピレンオキサイド、エポキシ樹脂エピコート # 828、シランカップリング剤 A1122、シラノール縮合触媒 # 918、エポキシ樹脂硬化触媒 DMP30 を表 1 に示す組成（重量部）で混合し、硬化性樹脂組成物を得た。

【0039】上記の硬化性樹脂組成物を、以下の試験により評価した。

#### 1) ダンベル引張試験

上記硬化性樹脂組成物をテフロン製の型枠に流し込み、

23℃にて3日、50℃にて4日養生し、シート状硬化物を得た。このシート状硬化物より JIS K6301 に準拠して3号型ダンベルを打ち抜き、引張速度 200 mm/min で30%引張時、50%引張時、100%引張時の各モジュラス ( $M_{30}$ 、 $M_{50}$ 、 $M_{100}$ )、破断強度 (TB)、破断時伸び (EB) を測定した。

#### 2) 引張せん断強度測定

JIS K 6850 に準拠した測定を行なった。アルミニウム板 (JISH 4000 に規定されている 100 mm × 25 mm × 2 mm の A-1050P アルミニウム板) の表面をアセトンで軽く拭き、上記硬化性樹脂組成物をスパチュラで約 25 mm × 12.5 mm の広さの範囲に厚さ約 0.05 mm で塗布した。続いて、上記硬化性樹脂組成物の塗布されたアルミニウム板の塗布面同士を貼合わせ、手で圧着した。この試験片の接着面を固定し、23℃にて3日、50℃にて4日養生した。この後、引張速度 5 mm/min で試験片の硬化物部分が破壊されるまでの最大荷重を測定し、得られた値を塗布面積で割ることによって引張せん断強度を求めた。

【0040】上記試験及び測定の結果を表 2、表 3 に示した。

#### 【0041】

【表 2】

|      | シリカカップ<br>リング剤の添<br>加量<br>(重量部) | ダンベル引張物性        |                 |                  |                               |            | せん断強度<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) |
|------|---------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------------------|------------|---------------------------------|
|      |                                 | M <sub>30</sub> | M <sub>50</sub> | M <sub>100</sub> | T B<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) | E B<br>(%) |                                 |
| 比較例1 | 0                               | 3.5             | 4.6             | 8.1              | 107                           | 515        | 61.9                            |
| 実施例1 | 1                               | 10.4            | 15.9            | 31.6             | 81.9                          | 224        | 98.7                            |
| 実施例2 | 2                               | 21.9            | 32.7            | 59.6             | 90.5                          | 158        | 147                             |
| 実施例3 | 5                               |                 |                 |                  |                               |            | 142                             |
| 実施例4 | 7.5                             |                 |                 |                  |                               |            | 143                             |
| 比較例2 | 0                               | 10.4            | 16.0            | 32.3             | 128                           | 310        | 51.7                            |
| 実施例5 | 1                               | 34.6            | 50.2            | -                | 67.5                          | 71         | 115                             |
| 実施例6 | 2                               | 86.9            | 114             | -                | 116                           | 51         | 165                             |
| 実施例7 | 5                               |                 |                 |                  |                               |            | 128                             |
| 実施例8 | 7.5                             |                 |                 |                  |                               |            | 116                             |
| 比較例3 | 0                               |                 | 3.3             | 5.4              | 27.4                          | 460        | 21.1                            |
| 比較例4 | 1                               |                 | 7.1             | 13.6             | 52.5                          | 290        | 93.8                            |
| 比較例5 | 2                               |                 | 10.7            | 21.2             | 68.2                          | 250        | 100                             |

【0042】

【表3】

|       | 使用<br>重合体 | ダンベル引張物性        |                  |                               |            | せん断強度<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|-----------|-----------------|------------------|-------------------------------|------------|---------------------------------|
|       |           | M <sub>50</sub> | M <sub>100</sub> | T B<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) | E B<br>(%) |                                 |
| 実施例2  | 製造例1      | 32.7            | 59.6             | 90.5                          | 158        | 147                             |
| 実施例9  | 製造例2      | 36.9            | 64.4             | 77.7                          | 125        | 180                             |
| 実施例10 | 製造例3      | 27.4            | 46.3             | 74.4                          | 180        | 100                             |
| 実施例11 | 製造例4      | 24.9            | 41.8             | 112                           | 314        | 143                             |
| 実施例12 | 製造例5      | 37.9            | 67.1             | 121                           | 189        | 92                              |
| 比較例5  | 製造例6      | 10.7            | 21.2             | 68.2                          | 250        | 100                             |

## 3) 透過型電子顕微鏡観察

上記試験1)にて得られた硬化物を凍結超薄切片とし、  
オスミウム酸により染色した後、透過型電子顕微鏡（日  
本電子社製、JEM-2000FX）を用い、加速電圧 50

200KVにて透過型電子顕微鏡観察を行なった。

【0043】図1に実施例2、図2に実施例9、図3に  
比較例1、図4に比較例4の透過型電子顕微鏡観察写真  
を示した。

【0044】表2より明らかなように、本発明の実施例においては、比較例におけるよりも、引張せん断強度が高いとともに、シランカップリング剤の添加量の増加に伴ってその硬化物のモジュラスが大きく変化する。

【0045】また、表3より明らかなように、本発明に含有される（a）成分の各種重合体を用いた組成物の硬化物は、比較例のそれよりも高モジュラスであり、高い凝集力を示している。

【0046】更に、図1に示す実施例2の透過型電子顕微鏡観察像においては、図3に示す比較例1のものに比べて、オスミウム酸により染色される硬化したエポキシ樹脂と考えられる粒子状ドメインの粒子径が小さくなり、かつドメインとマトリクスとの体積比は、組成物におけるエポキシ樹脂と反応性ケイ素基含有重合体との組成比（50/100）より小さく、マトリクス中のエポキシ樹脂量が多いことが示唆されている。これらのことに基因して、実施例の硬化物が高モジュラスとなることが考えられる。このことは本発明に含有される（a）成分の各種重合体を用いたものに観察されることが、図1（実施例2）及び図2（実施例9）と、図4（比較例4）の透過型電子顕微鏡観察像とを比べることにより明

らかである。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、接着性に優れた硬化性樹脂組成物が提供される。また、シランカップリング剤の添加量を制御することにより、低弾性率で高伸びの硬化物のみならず、マトリクスの凝集力を向上させた高弾性率、高引張剪断強度の硬化物を得ることができる。

【0048】本発明の硬化性樹脂組成物は、要求される力学的な特性に対して、シランカップリング剤の添加量を変更するという容易な手段により対応が可能な接着剤、シール材、粘着剤として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例2の組成物から得られた硬化物の相構造を示す透過型電子顕微鏡観察写真である。

【図2】本発明の実施例9の組成物から得られた硬化物の相構造を示す透過型電子顕微鏡観察写真である。

【図3】比較例1の組成物から得られた硬化物の相構造を示す透過型電子顕微鏡観察写真である。

【図4】比較例4の組成物から得られた硬化物の相構造を示す透過型電子顕微鏡観察写真である。

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

